

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 7 - 3 0 3 3

(43) 【公開日】 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 1 月 6 日

(54) 【発明の名称】 液晶性高分子微小球状体の製造方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08J 3/12      CFD Z 9268-4F

B29B 9/12      9350-4F

C08L 67/02      LPD

// B29K 67:00

【審査請求】 有

【請求項の数】 1

【出願形態】 OL

【全頁数】 4

(21) 【出願番号】 特願平 6 - 1 2 2 9 0 4

(62) 【分割の表示】 特願平 1 - 1 0 2 9 4 8 の分割

(22) 【出願日】 平成 1 年 ( 1 9 8 9 ) 4 月 2 1 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 1 1 4 4

【氏名又は名称】 工業技術院長

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号

(72) 【発明者】

【氏名】 京谷 陸征

【住所又は居所】 茨城県牛久市栄町 6 丁目 4 0 7

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 3033

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1995 (1995) January 6 day

(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF LIQUID CRYSTAL POLYMER MICROSPHERE BODY

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08J 3/12      CFD Z 9268-4F

B29B 9/12      9350-4F

C08L 67/02      LPD

// B29K 67: 00

[Request for Examination] Examination requested

[Number of Claims] 1

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 4

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 12 2904

(62) [Number of Earlier Application of which Present Document is a Division] Division of Japan Patent Application Hei 1 - 102948

(22) [Application Date] 1989 (1989) April 21 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000001144

[Name] DIRECTOR, AGENCY FOR INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kasumigaseki 1-3-1

(72) [Inventor]

[Name] Kyoutani land conquering

[Address] Ibaraki Prefecture Ushiku City Sakae-cho 6-Chome 4

## (72) 【発明者】

【氏名】 海藤 彰

【住所又は居所】 茨城県つくば市吾妻2丁目905棟503号

## (72) 【発明者】

【氏名】 中山 和郎

【住所又は居所】 茨城県牛久市刈谷町2丁目74-42

## (74) 【指定代理人】

## (57) 【要約】

【構成】 自己配向性を有する液晶高分子と溶媒に可溶な非液晶性高分子とを重量比30:70ないし10:90の範囲で混合したのち、液晶性高分子及び非液晶性高分子の融解温度以上でかつ液晶性高分子が液晶状態を維持する温度に加熱して押出成形し、次いで非液晶性高分子を溶媒で溶解除去することにより、平均粒子径0.5~10 $\mu$ mをもつ液晶性高分子微小球状体を製造する。

【効果】 上記球状体は、融液状態で液晶を形成し、液晶ドメイン内で分子鎖が配列した液晶構造から固化することで、規則性があり、表面が平滑な固体構造を示す新規なものであって、耐熱性や耐薬品性や耐溶剤性に優れているので、粉末成形用原料、焼結成形用原料、熱可塑性高分子材料及び熱硬化性高分子材料の充てん材、耐熱性塗料やエナメル、接着剤の充てん材などに有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 自己配向性を有する液晶高分子と溶媒に可溶な非液晶性高分子とを重量比30:70ないし10:90の範囲で混合したのち、液晶性高分子及び非液晶性高分子の融解温度以上でかつ液晶性高分子が液晶状態を維持する温度に加熱して押出成形し、次いで非液晶性高分子を溶媒で溶解除去することからなる平均粒子径0.5~10 $\mu$ mをもつ液晶性高分子微小球状体の製造方法。

## (72) [Inventor]

[Name] Akira Kaidou

[Address] Ibaraki Prefecture Tsukuba City Azuma 2-Chome 905 tower 503 number

## (72) [Inventor]

[Name] Nakayama Kazuro

[Address] Ibaraki Prefecture Ushiku City Kariya-cho 2-Chome 74-42

## (74) [Designated Attorney(s) Representing All Applicants]

## (57) [Abstract]

[Constitution] After mixing with liquid crystal polymer and soluble non-liquid crystal polymer which possess self-orientation characteristic to solvent in range of weight ratio 30:70 or 10:90, liquid crystal polymer and heating to temperature where liquid crystal polymer can maintain liquid crystalline state above the melting temperature of non-liquid crystal polymer, extrusion molding it does, it produces liquid crystal polymer microsphere body which has average particle diameter 0.5 to 10  $\mu$ m by dissolution and removal of non-liquid crystal polymer next with the solvent.

[Effect(s)] As for above-mentioned sphere, To form liquid crystal with molten state condition, by fact that solidification it does, there to be a regularity from liquid crystal structure which molecular chain arranges inside liquid crystal domain, being novel ones where surface shows smooth solid structure, because it is superior in heat resistance and chemical resistance and solvent resistance, starting material for powder formation, starting material for bake molding, filler of thermoplastic polymer material and the thermosetting polymeric material, it is useful in heat resistance paint and enamel and filler etc of the adhesive.

## [Claim(s)]

[Claim 1] After mixing with liquid crystal polymer and soluble non-liquid crystal polymer which possess self-orientation characteristic to solvent in range of weight ratio 30:70 or 10:90, liquid crystal polymer and heating to temperature where liquid crystal polymer can maintain liquid crystalline state above the melting temperature of non-liquid crystal polymer, manufacturing method of liquid crystal polymer microsphere body which has the average particle diameter 0.5 to 10  $\mu$ m

which consists of fact that extrusion molding it does, dissolution and removal does non- liquid crystal polymer next with solvent.

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液晶性高分子微小球状体の新規な製造方法に関するものである。この微小球状体は、粉末成形用原料、焼結成形用原料、熱可塑性高分子材料及び熱硬化性高分子材料の充てん材、耐熱性塗料やエナメル、接着剤の充てん材などに有用である。

### 【0002】

【従来の技術】 従来、高分子の微粒子の製造法としては、固体状の高分子を粉碎することにより製造される。また、懸濁重合法によって球状粒子を得る方法も知られている。しかしながら、前者の方法では、球状体は得られず不定形の微粒子やフィブリル状の微粒子しか得られないという欠点がある。また、後者の方法では、懸濁重合により得られる素材が限定されるという欠点がある。そして、液晶性高分子の場合は、これらのいずれの方法によっても微小球状粒子とすることはできなかった。

### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、耐熱性や耐薬品性に優れた液晶性高分子から成る球状粒子体を簡単に効率よく工業的に製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

### 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記した好ましい性質を有する液晶性高分子球状粒子体の工業的製造法を開発するために種々研究を重ねた結果、自己配向性を有する液晶高分子と溶媒に可溶な非液晶性高分子とを一定の割合で混合し、液晶性高分子及び非液晶性高分子の融解温度以上の温度で、液晶性高分子が液晶状態を維持する温度に加熱し、押出成形し、次いで非液晶性高分子を溶媒で溶解除去することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

## [Description of the Invention]

### [0001]

[Field of Industrial Application] This invention is something regarding novel manufacturing method of liquid crystal polymer microsphere body. This microsphere body, starting material for powder formation, starting material for the bake molding, filler of thermoplastic polymer material and thermosetting polymeric material, is useful in heat resistance paint and enamel and filler etc of adhesive.

### [0002]

[Prior Art] Until recently, it is produced by pulverizing polymer of solid state as production method of microparticle of polymer. In addition, also method which obtains spherical particle by suspension polymerization method is informed. But, there is a deficiency that with method of former, as for the sphere it cannot be acquired and only microparticle of amorphous and thermic particle of fibril can acquire. In addition, with method of the latter, there is a deficiency that the material which is acquired by suspension polymerization is limited. And, in case of liquid crystal polymer, it was not possible to make microsphere particle, with these any method.

### [0003]

[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention, it is something which can do that method which produces spherical particle body which consists of liquid crystal polymer which is superior in heat resistance and chemical resistance simply efficiently in industrially is offered as object.

### [0004]

[Means to Solve the Problems] As for these inventors, Of repeating various research in order to develop industrial production method of liquid crystal polymer spherical particle body which possesses desirable property where before you inscribed as for result, It mixes with liquid crystal polymer and soluble non-liquid crystal polymer which possess self-orientation characteristic to solvent at fixed ratio, liquid crystal polymer and with temperature above melting temperature of non-liquid crystal polymer, it heated to temperature where liquid crystal polymer can maintain liquid crystalline state, extrusion molding did, it discovered fact that it can achieve object, by the dissolution and removal doing non-liquid crystal polymer next with solvent, forming this invention it reached

【0005】すなわち、本発明は、自己配向性を有する液晶高分子と溶媒に可溶な非液晶性高分子とを重量比30:70ないし10:90の範囲で混合したのち、液晶性高分子及び非液晶性高分子の融解温度以上でかつ液晶性高分子が液晶状態を維持する温度に加熱して押出成形し、次いで非液晶性高分子を溶媒で溶解除去することからなる平均粒子径0.5~10 $\mu$ mをもつ液晶性高分子微小球状体の製造方法を提供するものである。

【0006】本発明方法に用いる液晶性高分子は、自己配向性を有するものであれば特に制限されないが、サーモトロピック液晶ポリマーが好適に用いられる。

【0007】このようなサーモトロピック液晶ポリマーとしては、例えばベクトラAのような芳香族系のものが好ましい。

【0008】本発明方法に用いる非液晶性高分子は、溶媒に可溶なものであれば特に制限されないが、好ましいものとして、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリルスチレン共重合体などを挙げることができる。

【0009】本発明方法においては、液晶性高分子と非液晶性高分子とを重量比30:70ないし10:90に混合することが必要である。

【0010】液晶性高分子の混合割合が30重量%より多くなると液晶性高分子がフィブリル状のネットワークとなり、非液晶性高分子を溶媒で溶解したときに、球状粒子が得られないし、また10重量%より少なくなると平均粒子径が0.5~10 $\mu$ mの液晶性高分子球状粒子が得られない。

【0011】このようにして得られた混合物は、押出成形の常法に従い、一軸スクリュウ押出しや、二軸スクリュウ押出し、ギヤーポンプ押出しなどにより、ストランド状あるいはシート状に成形される。

【0012】スクリュウ押出しの際に、スクリュウ先端部からストランドダイやシートダイに至る溶融樹脂の流路にブレーカプレート挿入して押出しが行われるが、メッシュは挿入しない。また、ストランドダイを使用する場合はダイの平行部長さ(L)とダイの出口直径(D)の比、L/Dは4以下であることが好ましい。

point of on basis of this knowledge.

[0005] It is something which offers manufacturing method of liquid crystal polymer microsphere body which has the average particle diameter 0.5 to 10  $\mu$ m which consists of fact that after mixing with liquid crystal polymer and the soluble non-liquid crystal polymer which possess self-orientation characteristic to solvent in range of weight ratio 30:70 or 10:90, liquid crystal polymer and heating to temperature where the liquid crystal polymer can maintain liquid crystalline state above melting temperature of non-liquid crystal polymer, the extrusion molding it does namely, this invention, dissolution and removal does non-liquid crystal polymer next with the solvent.

[0006] If liquid crystal polymer which is used for this invention method is something which possesses self-orientation characteristic, especially it is not restricted, but it can use for ideal thermotropic liquid crystal polymer.

[0007] As this kind of thermotropic liquid crystal polymer, those of aromatic type like for example Vectra A are desirable.

[0008] If non-liquid crystal polymer which is used for this invention method is soluble ones in the solvent, especially it is not restricted polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, the polycarbonate, polystyrene, polymethylmethacrylate and acrylonitrile-styrene copolymer etc can be listed, but as desirable ones.

[0009] Regarding to this invention method, it is necessary to mix with liquid crystal polymer and then non-liquid crystal polymer to weight ratio 30:70 or 10:90.

[0010] When mixture fraction of liquid crystal polymer when it becomes many, in comparison with the 30 wt% liquid crystal polymer becomes network of fibril, when melting then non-liquid crystal polymer with solvent, spherical particle it decreases it is not acquired and, in addition in comparison with 10 wt%, average particle diameter is not acquired liquid crystal polymer spherical particle of 0.5 to 10  $\mu$ m.

[0011] Blend which it acquires in this way forms in strand or the sheet in accordance with conventional method of extrusion molding, by single screw screw extrusion and the twin screw screw extrusion and gear pump extrusion etc.

[0012] Case of screw extrusion, inserting breaker plate in flow path of molten resin which from screw end reaches to strand die and sheet die, extrusion is done, but it does not insert mesh. In addition, when strand die is used, as for parallel part length (L) of die and ratio and L/D of outlet diameter (D) of die it is desirable to be 4 or less.

【0013】この押出成形においては、液晶性高分子が液晶状態を維持する成形温度等の成形条件の下で行われる。

【0014】次いで、このようにして得られた成形体から、溶媒により選択的にポリエチレンテレフタレートを溶解し、ろ過又は遠心分離等により分離して除去することにより、球状粒子が得られる。

【0015】このような溶媒としては、液晶性高分子を溶解することなく、非液晶性高分子のみを選択的に溶解するものであれば特に制限はないが、非液晶性高分子の種類に応じて、ニトロベンゼン、フェノール、*m*-クレゾール、*o*-クロロフェノール、トリフルオロ酢酸、芳香族炭化水素、四塩化炭素、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、塩化エチレン、ギ酸、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、テトラメチルスルホキシド、塩化メチレンなどが用いられる。

【0016】本発明方法において液晶性高分子としてサーモトロピック液晶性ポリエステルを、また非液晶性高分子としてポリエチレンテレフタレートを用いると、添付図面に示されるような、実質的に真球状のサーモトロピック液晶性ポリエステル微小球状体を得ることができる。

【0017】このようにして得られた液晶性高分子微小球状体は、溶媒から分離され、エタノール、アセトン又は水などでよく洗浄したのち、風乾又は減圧乾燥して精製される。

【0018】このようにして得られた球状粒子は、0.5～10 $\mu$ mの平均粒子径を有し、多くの有機溶媒に対し耐溶性を示し、250℃まで形状変化を示さないなどの性質を有している。

【0019】

【発明の効果】本発明の液晶性高分子微小球状体は、融液状態で液晶を形成し、液晶ドメイン内で分子鎖が配列した液晶構造から固化することで、規則性があり、表面が平滑な固体構造を示す新規なものであり、従来において例を見ない液晶性高分子球状粒子であって、耐熱性や耐薬品性や耐溶剤性に優れるという顕著な効果を奏する。

【0020】従って、本発明の液晶性高分子微小球状体は、このような優れた特性を利用して、例えば粉末成形用原料、

[0013] Regarding this extrusion molding, it is done under molding temperature or other molding condition where liquid crystal polymer can maintain liquid crystalline state.

[0014] Next, selectively polyethylene terephthalate is melted from molded article which it acquires in this way, with solvent, separating due to filtration, or centrifugal separation etc spherical particle is acquired by removing.

[0015] As this kind of solvent, Melt liquid crystal polymer, it to be, Is something which if non- only liquid crystal polymer selectively is melted, as for especially restriction it is not nitrobenzene, phenol, *m*-cresol, *ortho*-chlorophenol, trifluoroacetic acid, aromatic hydrocarbon, carbon tetrachloride and methyl ethyl ketone, it can use acetone, ethyl acetate, ethylene chloride, formic acid, the dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, tetramethyl sulfone, tetramethylene sulfoxide and methylene chloride etc, but according to types of non- liquid crystal polymer.

[0016] Regarding to this invention method, as liquid crystal polymer when it uses polyethylene terephthalate in addition thermotropic liquid crystal polyester, as non- liquid crystal polymer, it seems that is shown in the attached figure, it can acquire thermotropic liquid crystal polyester microsphere body of perfect sphere substantially.

[0017] Liquid crystal polymer microsphere body which it acquires in this way is separated from the solvent, ethanol, being acetone and or water etc after washing well, air dry or reduced pressure drying does is refined.

[0018] Spherical particle which it acquires in this way has average particle diameter of 0.5 to 10  $\mu$ m, shows solvent resistance vis-a-vis many organic solvent, has possessed or other property which does not show shape change to 250 °C.

[0019]

[Effects of the Invention] It possesses marked effect that liquid crystal polymer microsphere body of this invention forms the liquid crystal with molten state condition, by fact that solidification it does, there is a regularity from liquid crystal structure which molecular chain arranges inside the liquid crystal domain, they are novel ones where surface shows smooth solid structure, being a liquid crystal polymer spherical particle which does not look at example in past, is superior in heat resistance and chemical resistance and solvent resistance.

[0020] Therefore, as for liquid crystal polymer microsphere body of this invention, making use of this kind of characteristic

焼結成形用原料、熱可塑性高分子材料及び熱硬化性高分子材料の充てん材、耐熱性塗料やエナメル、接着剤の充てん材などに有用である。

[0021]

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

[0022] 実施例 1、比較例 1～2

芳香族液晶性ポリエステル（ベクトラ A 950、ポリプラスチック社製）のペレットと、ポリエチレンテレフタレート（ベクトラ A 950）のペレットとを所定量混合し、90℃で12時間、さらに150℃で4時間乾燥したのち、シリンダー内径30mmの押出機とシートダイを用いて押出温度310℃で押出し、厚さ0.3～1mmの長尺シートを成形した。このとき、シリンダーとシートダイをつなぐクロスヘッドの融液流路の入口部にはブレーカープレート（図1）を挿入した。このようにして得られた固体シートを冷却後、トリフルオロ酢酸に浸漬し、ポリエチレンテレフタレートを溶解し、ろ過により球状粒子を得た。得られた球状粒子の電子顕微鏡写真を図1に示した。また、この球状粒子の平均粒子径を表1に示した。

[0023]

【表1】

	液晶性ポリエステル（重量部）	非液晶性高分子（重量部）	平均粒子径
実施例 1	20	80	2 μm
比較例 1	50	50	液晶性高分子のフィブリル状シート
比較例 2	40	60	液晶性高分子がフィブリル形成

[0024] 実施例 2

芳香族液晶性ポリエステル（ベクトラ A 950）のペレットとポリエチレンテレフタレートのペレットとを所定量混合し、90℃で12時間、さらに150℃で4時間乾燥したのち、シリンダー内径30mmの押出機とギヤーポンプ、ストランドダイ（L/Dは2、出口直径4mm）を用いて押出温

which is superior, starting material for for example powder formation, starting material for bake molding, filler of thermoplastic polymer material and thermosetting polymeric material, it is useful in the heat resistance paint and enamel and filler etc of adhesive.

[0021]

[Working Example(s)] Next this invention furthermore is explained in detail with Working Example.

[0022] Working Example 1 and Comparative Example 1 to 2

Pellet of aromatic liquid crystal polyester ( Vectra A 950 and Polyplastics Co. Ltd. (DB 69-075-4130) supplied ) and pellet of polyethylene terephthalate predetermined amount it mixed, lengthwise sheet of extrusion and thickness 0.3 to 1 mm it formed with extrusion temperature 310 °C with 90 °C 12 hours , furthermore 4 hours after drying, making use of extruder and sheet die of cylinder internal diameter 30 mm with 150 °C. This time, breaker plate was inserted into inlet of melt flow path of the crosshead which connects cylinder and sheet die. solid sheet which it acquires in this way after cooling, was soaked in the trifluoroacetic acid, polyethylene terephthalate was melted, spherical particle was acquired with filtration. electron microscope photograph of spherical particle which is acquired was shown in the Figure 1. In addition, average particle diameter of this spherical particle was shown in Table 1.

[0023]

[Table 1]

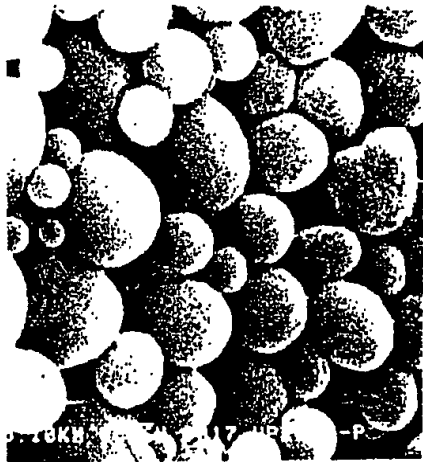
[0024] Working Example 2

Predetermined amount it mixed pellet of aromatic liquid crystal polyester (Vectra A 950), and pellet of polyethylene terephthalate the extrusion and strand it formed with extrusion temperature 300 °C with 90 °C the 12 hours , furthermore 4 hours after drying, making use of extruder and the gear pump

度300℃で押出し、ストランドを成形した。このようにして得られたストランドを冷却後、トリフルオロ酢酸に浸漬し、ポリエチレンテレフタレートを溶解し、ろ過により球状粒子を得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1で得た球状粒子の構造を示す電子顕微鏡写真。



【図1】

and strand die (As for L/D 2 and outlet diameter 4 mm) of cylinder internal diameter 30 mm with 150 °C. strand which it acquires in this way after cooling, was soaked in the trifluoroacetic acid, polyethylene terephthalate was melted, spherical particle was acquired with filtration.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] Electron microscope photograph which shows structure of spherical particle which is acquired with the Working Example 1 of this invention.

[Figure 1]